

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

YAGI et al
December 4, 2003
BSKB, LLP
703-205-8000
1403-0259P
10f2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月 4日

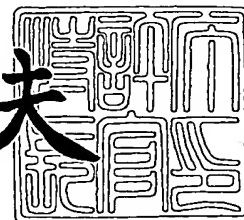
出願番号
Application Number: 特願2002-352996
[ST. 10/C]: [JP 2002-352996]

出願人
Applicant(s): 住友ゴム工業株式会社

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3093974

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13733

【提出日】 平成14年12月 4日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08C 19/00

【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 八木 則子

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 村岡 清繁

【特許出願人】

【識別番号】 000183233

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300185

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和結合を有する有機化合物がグラフト共重合した天然ゴムおよび／またはエポキシ化された天然ゴムを 5 重量%以上含むゴム成分 100 重量部およびカーボンブラック 5～150 重量部からなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 2】 前記天然ゴム中のタンパク質が窒素含有率において 0.10 重量%以下である請求項 1 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のゴム組成物からなるトレッドを有する空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物および該ゴム組成物からなる空気入りタイヤに関し、詳細には、低燃費性を低下させることなく、耐摩耗性、ウェットグリップ性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物および該ゴム組成物からなる空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

天然ゴムは、合成ゴムと比較して優れた生ゴム強度（グリーンストレングス）を有しており、加工性に優れている。また、加硫ゴムとしても機械的強度が高く、耐摩耗性に優れているため、トラック／バス用タイヤなど大型タイヤに多く使用されている。

【0003】

また、近年、供給問題による石油価格の高騰や石油の枯渇が懸念されているだけでなく、省資源や炭酸ガス排出抑制の規制強化などの環境問題的観点からも、天然素材が見直される風潮にある。タイヤ業界においても例外ではなく、合成ゴ

ムの代替材料として天然ゴムが注目されている。

【0004】

しかしながら、天然ゴムは、側鎖に分子量の小さなメチル基しかもっておらず、ガラス転移温度 (T_g) が -50°C と低いと、グリップ性能に劣るという問題があった。

【0005】

そこで、天然ゴムの優れた特性を損なうことなく、低燃費性やグリップ性能などを向上させることが急務である。

【0006】

従来技術としては、ゴム製品のヒステリシスロスを小さくするために、脱タンパク天然ゴムを解重合した可塑剤をゴム製品に配合することが知られている（たとえば、特許文献1参照）。しかし、タイヤにおいて、加工性、機械的強度などの特性を損なうことなく、さらに低燃費性およびウェットグリップ性能を向上させることが望まれている。

【0007】

そのほか、高効率で改質された改質天然ゴムおよびその製造方法、および、アレルギーを起こさない改質天然ゴムを提供することを目的として、脱タンパク処理と、不飽和結合を有する有機化合物とのグラフト共重合処理とが施された改質天然ゴムに関する技術が知られている（たとえば、特許文献2参照）。しかし、このような改質ゴムを、低燃費性およびウェットグリップ性能を向上させることを目的として、タイヤトレッド用ゴム組成物に使用した例は知られていない。

【0008】

【特許文献1】

特開平9-249716号公報

【特許文献2】

特許第3294903号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、加工性、機械的強度などの特性および低燃費性を損なうことなく、

耐摩耗性およびウェットグリップ性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物およびそれをトレッドゴムに用いてなる空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記諸問題を改善すべく鋭意検討した結果、トレッド用ゴム組成物のゴム成分として特定の改質天然ゴムを配合することで、天然ゴムの有する機械的性質などの優れた特性を保持したまま、合成ゴムのような特性、例えばグリップ性能などを付与し得ることを見だし、本発明に至った。

【0011】

すなわち、本発明は、不飽和結合を有する有機化合物がグラフト共重合した天然ゴムおよび／またはエポキシ化された天然ゴムを5重量%以上含むゴム成分100重量部およびカーボンブラック5～150重量部からなるタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

【0012】

前記タイヤトレッド用ゴム組成物は、前記天然ゴム中のタンパク質が窒素含有率において0.10重量%以下であることが好ましい。

【0013】

また、本発明は、前記ゴム組成物からなるトレッドを有する空気入りタイヤに関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、特定量のカーボンブラック、およびゴム成分中に改質された天然ゴムを含んでいる。本発明における改質された天然ゴムとは、不飽和結合を有する有機化合物によりグラフト共重合された天然ゴムおよび／またはエポキシ化された天然ゴムのことである。

【0015】

前記改質天然ゴムが、不飽和結合を有する有機化合物によりグラフト共重合された天然ゴムである場合、前記不飽和結合を有する有機化合物としては、ビニル

モノマー、ビニリデンモノマー、ビニル芳香族モノマー、ビニリデン芳香族モノマーなどがあげられる。具体的には、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸-*i*-ブチル、メタクリル酸-*tert*-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸オレイル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリセロール、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*i*-ブチル、アクリル酸-*tert*-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸オレイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸グリセロールなどのメタクリル酸およびアクリル酸とその誘導体、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピロリドンなどがあげられる。さらに、分子中にビニル基を2個以上有する反応性モノマーも使用できる。分子中にビニル基を2個以上有するモノマーとしては、メタクリル酸アリル、グリセロールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレートなどの2官能性アクリル系モノマーや、ジビニルベンゼンなどの2官能性ビニルモノマーなどがあげられる。なかでも、優れた反応性および取り扱いやすさの点からスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸メチルが好適に用いられる。

【0016】

本発明におけるグラフト共重合反応は、ラテックス中、天然ゴム溶液中、固形ゴムのいずれの状態で行なってもよい。なかでも、コストや取扱いの容易さなどから、ラテックス中に行なうことが好ましい。ラテックス中に行なう場合、使用する天然ゴムラテックスはとくに制限はなく、市販のアンモニア処理ラテックス

およびフィールドラテックスのいずれをも使用することができる。溶液中で行なう場合、使用する有機溶媒としては、それ自身が天然ゴムと反応しないものであれば自由に使用でき、例えば、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や *n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、テトラリン、デカリンなどの脂環式炭化水素などが好適に使用される。また塩化メチレンやテトラヒドロフランなども使用することができる。固形ゴムで行なう場合としては、ロールや押し出し混練り機などにより直接混練りし、改質することも可能である。

【0017】

本発明で使用される重合開始剤としては、一般にラジカル重合に使用されるものであればとくに制限はなく、例えば過酸化水素、クメンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過酸化物があげられる。これらの中では、クメンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウムなどが好適に用いられる。ラテックス中または溶液中でこれら重合開始剤を用いた場合、重合温度は40～120℃、とくに40～80℃が好ましい。温度が低すぎるとグラフト共重合反応の進行が遅く、温度が高すぎると重合体がゲル化するので好ましくない。

【0018】

また、本発明のグラフト共重合反応はレドックス系開始剤を用いることができる。レドックス系開始剤を用いると反応温度を低くすることができるため、重合体のゲル化を抑制することが可能となる。レドックス系開始剤を用いた場合の重合温度は-10～40℃、とくに20～40℃が好ましい。

【0019】

水溶性レドックス系の酸化剤には過硫酸塩、過酸化水素、ヒドロペルオキシドなどの過酸化物があげられ、水溶性の無機還元剤としては Fe^{2+} 塩や亜硫酸水素

ナトリウム (NaHSO_3) など、有機還元剤としてはアルコールやポリアミンなどが組み合わされる。非水系レドックス系では、酸化剤としてはヒドロペルオキシド、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシルが、還元剤としては第三アミン、ナフテン酸塩、メルカプタン、有機金属化合物 [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ など] が使用される。具体的な組み合わせ例としては、過酸化水素と Fe^{2+} 塩、過硫酸塩と亜硫酸ナトリウム、クメンヒドロペルオキシドと Fe^{2+} 塩、過酸化ベンゾイルとジメチルアニリン、tert-ブチルヒドロペルオキシドとテトラエチレンペンタミン、過硫酸カリウムと亜硫酸ナトリウムなどがあげられる。

【0020】

ラテックス中または溶液中でのグラフト共重合の反応時間としては、2～10時間が好ましい。

【0021】

ラテックス中で不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合する場合、有機化合物はあらかじめ乳化剤を添加したラテックス中に加えるか、あるいは有機化合物を乳化した後にラテックス中に加えることができる。乳化剤としては、とくに制限はなく、脂肪酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸エステルなどの金属塩やアンモニウム塩などの陰イオン系界面活性剤、または、アルキルアミン塩や四級アンモニウム塩などの両性界面活性剤が好適に使用される。

【0022】

不飽和結合を有する有機化合物の添加量は、天然ゴムの添加量（固形分として）の5～100重量%、好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは5～60重量%、とくに好ましくは5～40重量%である。有機化合物の添加量が100重量%を超えるとホモポリマーの生成が増加してしまい、グラフト効率が低下するため好ましくない。また、有機化合物の添加量が5重量%未満ではグラフト量が少なくなり、改質による効果が小さくなるため好ましくない。

【0023】

前記改質天然ゴムが不飽和結合を有する有機化合物によりグラフト共重合された天然ゴムである場合、そのグラフト率は、5～50重量%であることが好まし

い。グラフト率が5重量%未満では改質効果があまり得られない傾向があり、50重量%を超えると耐摩耗性が低下する傾向がある。なお、ここでいうグラフト率は、NMR測定データから5.10ppm付近の天然ゴム由来のメチンプロトンの面積強度Aと、7ppm付近のスチレンフェニル基由来プロトンの面積強度Bを求め、スチレン含有率（面積強度B／（面積強度A＋面積強度B））を求める。ついで、求めたスチレン含有率を用いて、グラフト率（重量%）を下記式により求める。

【0024】

【数1】

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{スチレン含有率} \times \text{重合後の全ポリマー重量(g)}}{\text{仕込んだゴムの重量(g)}} \times 100$$

【0025】

前記改質天然ゴムがエポキシ化された天然ゴムである場合、エポキシ化は、有機過酸を用いて行なわれる。有機過酸としては、例えば、過安息香酸、過酢酸、過ギ酸、過フタル酸、過プロピオン酸、トリフルオロ過酢酸、過酪酸などがあげられる。これらの有機過酸はラテックスに直接添加してもよいし、有機過酸を形成する2成分をラテックスに加え、ラテックス中で有機過酸を生成させてもよい。ラテックス中で有機過酸を生成させる場合には、例えば氷酢酸と過酸化水素を順次加えて過酢酸を生成させる。

【0026】

有機過酸の添加量は、天然ゴムの添加量（固形分として）の5～100重量%、好ましくは10～80重量%である。有機過酸の添加量が100重量%を超えると、副反応などにより物性が低下し、5重量%未満では改質の効果が得られないため好ましくない。

【0027】

エポキシ化反応の反応条件は、25～60℃、2～24時間にて反応させることが好ましい。

【0028】

前記改質天然ゴムがエポキシ化された天然ゴムである場合、そのエポキシ化度は、5～85%であることが好ましい。エポキシ化度が5%未満ではエポキシ化した効果が十分に得られない傾向があり、85%を超えると加工性、低燃費性が低下する傾向がある。なお、ここでいうエポキシ化度(%)は、NMR測定データから5.10ppm付近の天然ゴム由来のメチンプロトンの面積強度Aと、2.7ppm付近のエポキシ基由来プロトンの面積強度Cを求め、エポキシ化度(%)を下記式により求める。

【0029】

【数2】

$$\text{エポキシ化度}(\%) = \frac{\text{面積強度C}}{\text{面積強度A} + \text{面積強度C}} \times 100$$

【0030】

このように、本発明に使用する改質天然ゴムとしては、不飽和結合を有する有機化合物によりグラフト共重合された天然ゴムおよび／またはエポキシ化された天然ゴムがあげられるが、なかでも低燃費性およびウェットグリップ性能の両立の点から、本発明に使用する改質天然ゴムは、グラフト共重合された天然ゴムが好ましい。

【0031】

通常の天然ゴムラテックス中には、タンパク質などの非ゴム成分が5～10重量%程度存在している。これらの非ゴム成分、とくにタンパク質が天然ゴムの改質を阻害する原因となり、例えば、グラフト共重合体の場合には、グラフト率およびグラフト効率が低下し、高い改質効果が得られないという問題がある。

【0032】

本発明における改質天然ゴムは、天然ゴム中のタンパク質が窒素含有率において0.10重量%以下まで除去された天然ゴムを使用することが好ましい。窒素含有率が0.10重量%以下まで脱タンパク処理された天然ゴム（以下、脱タンパク天然ゴムともいう。）を用いて改質することにより、天然ゴムの改質を効率よく行なうことが可能となり、高い改質効果が得られるからである。前記改質天

然ゴムは、タンパク質量が窒素含有率で0.05重量%以下であることがより好ましく、0.03重量%以下がより好ましい。窒素含有率が0.03重量%以下のレベルまで除去された天然ゴムは、ほぼ完全にタンパク質が除去されていると判断される。

【0033】

脱タンパク天然ゴムは、ラテックスにタンパク質分解酵素またはバクテリアを添加してタンパク質を分解させる方法および／または石鹼などの界面活性剤により繰り返し洗浄する方法により製造することができる。

【0034】

前記タンパク質分解酵素としてはとくに限定はなく、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のものいずれでも構わない。これらの中では細菌由来のプロテアーゼを使用することが好ましい。

【0035】

前記界面活性剤としては、例えば陰イオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤が使用可能である。陰イオン性界面活性剤には、例えば、カルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などがあげられる。また、非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシドなどが好適に使用される。

【0036】

タンパク質分解酵素で天然ゴムラテックス中のタンパク質を分解させるには、タンパク質分解酵素をフィールドラテックスまたはアンモニア処理ラテックス添加量（固形分として）の約0.001～10重量%の割合で添加することが好ましい。酵素による処理時間としてはとくに限定されないが、数分から1週間程度処理を行なうことが好ましい。また、ラテックスは攪拌してもよいし、静置でも構わない。また、必要に応じて温度調節を行なってもよく、適当な温度としては、5～90℃、好ましくは20～60℃である。処理温度が90℃を超えると酵素の失活が早く、5℃未満では酵素の反応が進行し難くなる。

【0037】

界面活性剤によるラテックス粒子の洗浄方法としては、酵素未処理のラテックスを洗浄する方法と、酵素処理を完了したラテックスを洗浄する方法とのいずれでもよい。

【0038】

前記界面活性剤は、ラテックス添加量（固形分として）の0.001～15重量%、とくに0.001～10重量%の範囲で添加することが好ましい。洗浄方法としては、酵素未処理のラテックスまたは酵素処理したラテックスに界面活性剤を添加し、遠心分離する方法およびラテックス粒子を凝集させて分離する方法がある。遠心分離してラテックスを洗浄する場合、遠心分離は1回ないし数回行なえばよい。また、天然ゴムを洗浄する際に、合成ゴムまたは合成ラテックスを組み合わせることもできる。

【0039】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分中に前記改質天然ゴムを5重量%以上含み、10重量%以上含むことが好ましい。ゴム成分中に占める前記改質天然ゴムが5重量%未満では、改質天然ゴムを含むことによる効果があまり得られない。本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分中に前記改質天然ゴムを5重量%以上含むことにより、該ゴム組成物をタイヤトレッドに使用すると、加工性、低燃費性などの特性を損なうことなく、機械的強度およびウェットグリップ性能に優れた空気入りタイヤが得られる。

【0040】

本発明に使用される改質天然ゴム以外のゴム成分は、天然ゴムおよび／またはジエン系合成ゴムからなるゴム成分が用いられる。本発明において用いられるジエン系合成ゴムとしては、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、クロロプレンゴム（CR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）などがあげられる。これらのゴムは単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせる用いてもよい。

【0041】

本発明のゴム組成物は、カーボンブラックを含む。本発明に使用されるカーボ

ンブラックとしては、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $70 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $90 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。カーボンブラックの N_2SA が $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると十分な補強性や耐摩耗性が得られにくく、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると分散性が低下し、発熱性が増大するため好ましくない。前記カーボンブラックの例としては、HAF、ISAF、SAFなどがあげられるが、とくに制限されるものではない。

【0042】

本発明のゴム組成物中に含まれるカーボンブラックの配合量は、前記ゴム成分 100 重量部に対して $5 \sim 150$ 重量部であり、 $10 \sim 120$ 重量部が好ましく、 $15 \sim 100$ 重量部がより好ましい。カーボンブラックの配合量が 5 重量部未満になると補強性や耐摩耗性が低下し、 150 重量部をこえると分散性が低下するうえ、所望の特性が得られないので、好ましくない。

【0043】

なお、本発明のゴム組成物には、前記改質天然ゴム、ゴム成分、カーボンブラック以外に、必要に応じて、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤などの通常のゴム工業で使用される配合剤を適宜配合することができる。

【0044】

本発明の空気入りタイヤは、前記ゴム組成物からなるトレッドを有する。該空気入りタイヤは、通常の空気入りタイヤの製造方法により製造できる。すなわち、前記ゴム組成物を未加硫の段階でタイヤのトレッド部の形状に押し出し加工し、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り合わせて未加硫タイヤを成形する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱・加圧して空気入りタイヤを得る。このようにして得られた空気入りタイヤは、トレッドに改質された天然ゴムを含むことにより、低燃費性が低下することなく、機械的性質、たとえば耐摩耗性などの特性およびウェットグリップ性能に優れる。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これは本発明の目的を限定するものではない。

【0046】

以下に、実施例および比較例でゴム材料として使用した各種薬品を示す。

天然ゴム (NR) : RSS # 3

SB R : ジェイエスアール (株) 製の SB R 1502 (スチレン単位量 : 23.5 重量%)

HANR : 野村貿易 (株) 製のハイアンモニアタイプの天然ゴムラテックス Hytex

ポリマー 1 ~ 7 : 下記に、各ポリマーの作製方法および分析内容を示す。

カーボンブラック : 昭和キャボット (株) 製のショウブラック N220 (N_2S

A : $125 \text{ m}^2/\text{g}$) 老化防止剤 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクラック 6C (N- (1, 3-ジメチルブチル) -N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製のステアリン酸

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業 (株) 製の亜鉛華 1 号

硫黄 : 鶴見化学 (株) 製の粉末硫黄

加硫促進剤 T B B S : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー NS (N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド)

加硫促進剤 D P G : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー D (N, N'-ジフェニル・グアニジン)

【0047】

ポリマー 1 ~ 7 の作製方法

ポリマー 1

ガスリー社 (マレーシア) 製の高アンモニアタイプの天然ゴムラテックス (固形分 60.2%) を使用した。該天然ゴムラテックスを固形ゴム分が 10% になるよう希釈し、0.12% のナフテン酸ソーダ水溶液で安定化した。これにリン酸二水素ナトリウムを用いて pH を 9.2 に調製した後、アルカラーゼ 2.0 M を固形のゴム分 10 g に対して 0.78 g の割合で加えた。さらに pH を 9.2 に再調製した後、37℃ で 24 時間維持した。

【0048】

酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤であるエマルゲン 810 (花王 (株) 製) の 1% 水溶液を加えてゴム濃度を 8% に調製した後、11,000 rpm で 30 分間遠心分離した。生じたクリーム状留分をエマルゲン 810 の 1% 水溶液に分散させ、ゴム濃度が約 8% になるように調製した後、再度遠心分離をした。この操作をさらにもう一度繰り返した後、得られたクリーム状留分を蒸留水に分散し、固形ゴム分 60% の脱タンパクゴムラテックス (ポリマー 1) を調製した。

【0049】

ポリマー 2

攪拌棒、滴下ロート、窒素導入管およびコンデンサーを備えた 500 ml の 4 口フラスコに、ハイアンモニアタイプの天然ゴム (野村貿易 (株) 製、Hytex) (固形分 60%) を 150 g 入れ、蒸留水で固形分が 30% になるまで希釈した。窒素雰囲気下で攪拌しながら、アニオン系界面活性剤エマルゲン E70C (花王 (株) 製) の 10% 水溶液を 0.45 g、重合開始剤 tert-ブチルヒドロペルオキシドの 70% 水溶液 0.6 g を加えた後、スチレン 9.0 g をゆっくりと滴下した。滴下終了後、テトラエチレンペンタミン 0.88 g を加え、30℃ で 3 時間反応させて、スチレンがグラフト共重合した改質天然ゴムラテックス (ポリマー 2) を得た。

【0050】

ポリマー 3

スチレンの量を 18 g にしたほかは、ポリマー 2 と同様にしてスチレンがグラフト共重合した改質天然ゴムラテックス (ポリマー 3) を得た。

【0051】

ポリマー 4

ラテックスをポリマー 1 で調製した脱タンパク天然ゴムラテックスにしたほかは、ポリマー 2 と同様にしてスチレンがグラフト共重合した改質天然ゴムラテックス (ポリマー 4) を得た。

【0052】

ポリマー 5

ラテックスをポリマー 1 で調製した脱タンパク天然ゴムラテックスに、スチレン量を 18 g にしたほかは、ポリマー 2 と同様にしてスチレンがグラフト共重合した改質天然ゴムラテックス（ポリマー 5）を得た。

【0053】

ポリマー 6

攪拌棒、滴下ロートおよびコンデンサーを備えた 3 つ口フラスコに、ポリマー 3 と同じハイアンモニアタイプの天然ゴムラテックスを 100 g 入れ、蒸留水で固形分が 30 % になるように希釈した。さらに、エマルゲン E 70 C の 1.0 % 水溶液を 0.6 g 添加して安定させた。このラテックスに、pH 5 ~ 6 を保持し続けるように 2.8 % アンモニア水で調製しながら、2.5 mol/l の過酢酸 88.2 g（過酢酸として 16.77 g）をゆっくりと滴下した。滴下終了後、30 °C で 1 日放置し、エポキシ化反応を進行させて、エポキシ化された改質天然ゴムラテックス（ポリマー 6）を得た。

【0054】

ポリマー 7

ラテックスをポリマー 1 で調製した脱タンパク天然ゴムラテックスにしたほかは、ポリマー 6 と同様にしてエポキシ化された改質天然ゴムラテックス（ポリマー 7）を得た。

【0055】

分析用サンプルの調製

それぞれ得られたポリマーラテックス 1 ~ 7 および前記 HANR をガラス板上に流延し、室温で乾燥させた後、減圧下で乾燥させた。乾燥後、ポリマー 1 ~ 5 および HANR はアセトンと 2-ブタノンの混合溶媒（3 : 1）で、そのほかのポリマーはアセトンで抽出し、ホモポリマーなどの不純物を除去した。得られた各サンプルに対して、以下に示す分析を行なった。

【0056】

（窒素含有率）

ゲルダール試験法により、窒素含有率（重量 %）を測定した。

【0057】

(IR)

パーキンエルマー製のフーリエ変換赤外分光装置を用いて赤外線吸収スペクトルを測定し、ポリマー 2～5 は、天然ゴムにスチレンがグラフト共重合していること、および、ポリマー 6～7 は、天然ゴムがエポキシ化されていることを、それぞれ確認した。

【0058】

(¹H-NMR)

日本電子(株)製のNMR装置を用いて測定した。測定溶媒として重クロロホルムを用いた。¹H-NMRの測定結果より、以下に示す「グラフト率」、「グラフト効率」、「エポキシ化度」を、それぞれ求めた。

【0059】

(グラフト率)

5. 10 ppm付近の天然ゴム由来のメチンプロトンの面積強度Aと、7 ppm付近のスチレンフェニル基由来プロトンの面積強度Bとの比から、スチレン含有率(面積強度B/(面積強度A+面積強度B))を求めた。求めたスチレン含有率を用いて、グラフト率(重量%)を、下記式により求めた。

【0060】

【数3】

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{スチレン含有率} \times \text{重合後の全ポリマー重量(g)}}{\text{仕込んだゴムの重量(g)}} \times 100$$

【0061】

(グラフト効率)

グラフト効率(重量%)は、下記式により求めた。

【0062】

【数4】

$$\text{グラフト効率(\%)} = \frac{\text{グラフト重合したモノマーの重量}}{\text{重合したモノマーの全重量}} \times 100$$

【0063】

(エポキシ化度)

5. 10 ppm 付近の天然ゴム由来のメチンプロトンの面積強度 A と、2.7 ppm 付近のエポキシ基由来プロトンの面積強度 C との比から、エポキシ化度 (%) を下記式により求めた。

【0064】

【数5】

$$\text{エポキシ化度}(\%) = \frac{\text{面積強度 C}}{\text{面積強度 A} + \text{面積強度 C}} \times 100$$

【0065】

ポリマー 1～7 および HANR の分析結果を表 1 に示す。

【0066】

加硫ゴム用サンプルの調製

前記作製方法により得られたポリマー 1～7 のラテックスについて、各ラテックス中にギ酸またはメタノールを少しずつ加え、ゴム分のみを凝固させた後、蒸留水で数回洗浄し、乾燥させた。得られた乾燥物を、ポリマー 1～7 として後述の実施例／比較例の各配合に使用した。

【0067】

実施例 1～6 および比較例 1～3

表 2 に示す配合処方にしたがって、硫黄および加硫促進剤以外の薬品を混練り配合し、ついで硫黄および加硫促進剤を添加し混練り配合し、各種供試ゴム組成物を得た。これらの配合物を 170℃ で 20 分間プレス加硫して加硫物を得、これらについて以下に示す各特性の試験を行なった。

【0068】

(加工性)

JIS K6300 に定められたムーニー粘度の測定法にしたがい、130℃ で測定した。

比較例 1 のムーニー粘度 (ML₁₊₄) を 100 とし、下記計算式で加工性を指

数表示した。指数が大きいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れている。

$$\text{加工性指数} = (\text{比較例 1 の } ML_{1+4} / \text{各配合の } ML_{1+4}) \times 100$$

【0069】

(転がり抵抗特性)

粘弾性スペクトロメーターVES（（株）岩本製作所製）を用いて、温度70℃、初期歪み10%、動歪み2%の条件下で各配合の $\tan \delta$ を測定し、比較例1の $\tan \delta$ を100として、下記計算式で転がり抵抗特性を指数表示した。指数が大きいほど転がり抵抗が低く、転がり抵抗特性が優れる。

$$\text{転がり抵抗特性指数} = (\text{比較例 1 の } \tan \delta / \text{各配合の } \tan \delta) \times 100$$

【0070】

(耐摩耗性試験)

ランボーン摩耗試験機にて、温度20℃、スリップ率20%、試験時間5分間の条件でランボーン摩耗量を測定し、各配合の容積損失を計算し、比較例1の損失量を100として下記計算式で耐摩耗性を指数表示した。指数が大きいほど耐摩耗性が優れる。

$$\text{耐摩耗性指数} = (\text{比較例 1 の 損失量} / \text{各配合の 損失量}) \times 100$$

【0071】

(ウェットスキッド試験)

スタンレー社製のポータブルスキッドテスターを用いてASTM E303-83の方法にしたがって最大摩擦係数を測定し、比較例1の測定値を100として下記計算式でウェットスキッド性能を指数表示した。指数が大きいほどウェットグリップ性能が優れる。

$$\text{ウェットスキッド性能指数} = (\text{各配合の数値} / \text{比較例 1 の数値}) \times 100$$

【0072】

結果を表2に示す。

【0073】

実施例7～12および比較例4～6

表3に示す配合にしたがって、実施例1～6および比較例1～3と同様にして各種加硫物を得、これらについて、比較例4を基準（100）にした以外は実施

例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 3 と同様の試験を行なった。

【0074】

結果を表 3 に示す。

【0075】

【表 1】

表 1

	窒素含有率 (重量%)	グラフト率 (重量%)	グラフト効率 (重量%)	エポキシ化度 (%)
HANR	0.4	—	—	—
ポリマー 1	0.025	—	—	—
ポリマー 2	0.39	5.39	57.1	—
ポリマー 3	0.4	8.09	66.3	—
ポリマー 4	0.025	6.09	70.2	—
ポリマー 5	0.024	9.99	74.4	—
ポリマー 6	0.4	—	—	19.6
ポリマー 7	0.024	—	—	22.8

【0076】

【表 2】

表 2

		実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
配 合 (重 量 部)	NR	—	—	—	—	—	—	30	—	—
	SBR	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	HANR	—	—	—	—	—	—	—	30	—
	ポリマー 1	—	—	—	—	—	—	—	—	30
	ポリマー 2	30	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 3	—	30	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 4	—	—	30	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 5	—	—	—	30	—	—	—	—	—
	ポリマー 6	—	—	—	—	30	—	—	—	—
	ポリマー 7	—	—	—	—	—	30	—	—	—
	カーボンブラック	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤TBBS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤DPS	—	—	—	—	—	—	—	—	—
物 性	加工性	101	100	102	101	100	100	100	98	100
	転がり抵抗特性	101	102	102	103	101	102	100	101	103
	耐摩耗性	101	104	101	102	102	103	100	101	98
	ウェットスキッド性能	102	104	103	105	102	106	100	99	101

【0077】

【表 3】

表 3

		実 施 例						比 較 例		
		7	8	9	10	11	12	4	5	6
配 合 (重 量 部)	NR	—	—	—	—	—	—	100	—	—
	HANR	—	—	—	—	—	—	—	100	—
	ポリマー 1	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	ポリマー 2	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 3	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 4	—	—	100	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 5	—	—	—	100	—	—	—	—	—
	ポリマー 6	—	—	—	—	100	—	—	—	—
	ポリマー 7	—	—	—	—	—	100	—	—	—
	カーボンブラック	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤TBBS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
物 性	加工性	102	101	103	102	102	100	100	101	103
	転がり抵抗特性	102	101	103	102	100	101	100	101	102
	耐摩耗性	100	101	101	102	101	100	100	99	96
	ウェットスキット性能	102	104	104	106	104	106	100	99	100

【0078】

特定の改質天然ゴムであるポリマー 2～7を使用した実施例 1～6 および 7～12 は、通常の天然ゴムを配合した比較例 1 および 4 と比べて、それぞれ加工性を損なうことなく、転がり抵抗、耐摩耗性およびウェットグリップ性能が向上した。

【0079】

ゴム成分に HANR を使用した比較例 2 および 5 では、ウェットグリップ性能が低下し、ゴム成分に改質されていないポリマー 1 を使用した比較例 3 および 6 では、耐摩耗性が低下した。

【0080】

【発明の効果】

本発明によれば、請求項 1 または 2 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイ

ヤトレッドに使用することにより、加工性を損なうことなく、転がり抵抗を低減させ、耐摩耗性およびウェットグリップ性能の優れた空気入りタイヤが得られる

。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加工性、機械的強度などの特性を損なうことなく、低燃費性およびウェットグリップ性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物およびそれをトレッドゴムに用いてなる空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 不飽和結合を有する有機化合物がグラフト共重合した天然ゴムおよび／またはエポキシ化された天然ゴムを5重量%以上含むゴム成分100重量部およびカーボンブラック5～150重量部からなるタイヤトレッド用ゴム組成物、および該ゴム組成物からなる空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願 2002-352996

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183233]

1. 変更年月日

1994年 8月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

氏 名

住友ゴム工業株式会社